

## POLIMEROWO- WĘGLOWY KOMPOZYT DLA STEROWANEJ REGENERACJI TKANEK

Elżbieta Pamuła\*, Marta Błażewicz\*, Maria Chomyszyn-Gajewska\*\*

\* Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

\*\* Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

### Streszczenie

Leczenie chorób przyzębia techniką kontrolowanej regeneracji tkanek wymaga od implantu, aby pełnił rolę membrany odizolowującej komórki tkanki łącznej i nabłonka dziąsła od miejsca gojenia i umożliwiał komórkom ozębnej repopulację i utworzenie cementu korzeniowego z wbudowanymi włóknami kolagenowymi. W stomatologii obserwuje się coraz większe zainteresowanie implantami membranowymi do leczenia chorób przyzębia. Znanych jest wiele materiałów organicznych resorbowlanych i nieresorbowlanych, z których wytwarza się implanty dla sterowanej rekonstrukcji tkanek. W pracy przedstawiono próbę otrzymania trójfazowego implantu będącego połączeniem dwóch biozgodnych składników a mianowicie: włókniny węglowej i poli-L-laktydu. Zewnętrzną część implantu stanowi błona polimerowa będąca barierą dla niepożądanych komórek nabłonka zaś wewnętrzna część zbudowana jest z włókien węglowych stymulujących proces regeneracji tkanki kostnej. Implant polimerowo-węglowy został poddany badaniom przy zastosowaniu metod: FTIR, SEM i DSC co pozwoliło na charakterystykę jego budowy chemicznej i morfologii, natomiast inkubacja próbek w sztucznym płynie ustrojowym dostarczyła danych o trwałości implantu w warunkach in vitro.

Słowa kluczowe: sterowana regeneracja tkanek, polimery resorbowlalne, włókna węglowe, kompozyty, badania in vitro, granica rozdziału

[Inżynieria Biomateriałów, 10, (2000), 3-8]

## POLYMER-CARBON COMPOSITE FOR GUIDED TISSUE REGENERATION

Elżbieta Pamuła\*, Marta Błażewicz\*, Maria Chomyszyn-Gajewska\*\*

\*Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining & Metallurgy, Kraków, Poland

\*\*Collegium Medicum, Jagiellonian University, Kraków, Poland

### Abstract

In the treatment of parodontopathy by guided tissue regeneration, it is required that the implant should play a role of a membrane that separates the connective tissue and gingival epithelium from the healing site. It should also permit repopulation of the periodontium cells along with formation of tooth root cement with the collagen fibres. In stomatology the interest in membrane implants for the treatment of parodontopathy continually increases. There are many resorbable and non-resorbable organic materials used as implants in guided tissue reconstruction. This work is an attempt to develop a three-phase implant being a combination of two biocompatible components, i.e. carbon felt and poly-L-lactide. The outer part of the implant is built of a polymeric membrane, a barrier for undesirable gingival epithelium cells, while the inner part consists of carbon fibres that stimulate the process of bone tissue regeneration. The polymer-carbon implant was examined using FTIR, SEM, and DSC, to characterise its chemistry and morphology, while incubation of samples in simulated body fluid provided the data on their stability in the in vitro conditions.

Key words: guided tissue regeneration, resorbable polymers, carbon fibres, in vitro studies, interface

[Engineering of Biomaterials, 10, (2000), 3-8]

## KOMPOZYTOWE TRZPIENIE DLA ENDOPROTEZ STAWU BIODROWEGO PSA

Chłopek J.\*, Degórska B.\*\*\*, Stoch A.\*, Kmieciński W.\*, Brożek A.\*, Kmita G.\*

\*Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

\*\*Katedra Chirurgii Zwierząt SGGW w Warszawie

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymaniem polimerowo-ceramicznych endoprotez stawu biodrowego psa. Na główki protez stosowano ZrO<sub>2</sub>, natomiast trzpienie otrzymano z kompozytu włókna węglowe-żywica epoksydowa i włókna węglowe-polisulfon. Badano właściwości mechaniczne trzpieni oraz określono zdolność do łączenia z tkanką kostną.

Wytrzymałość statyczna kompozytowych trzpieni obciążonych zgodnie z kierunkiem działania sił na staw biodrowy psa wynosi dla trzpieni z kompozytu polisulfonowego ok. 1000N, natomiast dla kompozytu epoksydowego 3000N. Kompozyty te poddano także badaniom in vivo implantując je do kości. Po okresie 3 miesięcy po implantacji badano wytrzymałość złącza kość-implant oraz przy pomocy badań mikroskopowych i mikrosondy rentgenowskiej charakter granicy złącza. W badaniach tych stosowano także włókno węglowe żywica epoksydowa pokryte hydroksyapatytem. Porównanie wytrzymałości na ścinanie złącza kość-implant wskazuje, że największą wartość osiąga ona dla kompozytu pokrytego hydroksyapatytem. Obserwacje mikroskopowe wskazują na bezpośredni kontakt między implantem i kością z obecnością na granicy złącza oprócz węgla i tlenu także wapnia i fosforu. Takich efektów brak w przypadku kompozytów bez warstwy z hydroksyapatytem. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastosowania jako trzpienia endoprotez stawu biodrowego psa kompozytów polimerowych pokrytych hydroksyapatytem o korzystnych właściwościach mechanicznych (duża wytrzymałość, niska sprężystość) z możliwością tworzenia więzi naturalnej pomiędzy kością a implantem.

[Inżynieria Biomateriałów, 10, (2000), 8-17]

COMPOSITE STEMS FOR DOG'S HIP JOINT ENDOPROSTHESIS

Chłopek J.\*, Degórska B.\*\*\*, Stoch A.\*, Kmieciński W.\*, Brożek A.\*, Kmita G.\*

\* Faculty of Materials Science and Ceramics, University of Mining & Metallurgy in Cracow

\*\*Department of Animals Surgery, SGGW in Warsaw

Abstract

The paper presents the investigations on manufacturing polymer-ceramic endoprostheses of dog's hip joint. Prosthesis heads were made of ZrO<sub>2</sub>, the stems-from carbon fibre-epoxy resin composite or carbon fibre-polysulphone composite. Mechanical strength of the stem and capability of its bonding with the bone tissue were tested.

Static strength of the composite stems, loaded in the direction of forces operating in the hip joint of a dog, was about 1000 N and 3000 N for the polysulphone and epoxy composite, respectively. The composites were additionally tested in the in vivo conditions, i.e. they were implanted in bones. After three months the strength of bone-implant interface was evaluated. Its structure and composition were examined by means of microscopic observations and electron probe microanalysis. Carbon-fibre/epoxy resin composites coated with hydroxyapatite were also investigated. Shear strength measurements of the bone-implant interface showed that the highest values were obtained when the epoxy composite was coated with hydroxyapatite. According to microscopic observations good contact was developed between the bone and the implant. The interfacial region contained calcium and phosphorus along with carbon and oxygen. These effects were not observed in the case of implants without the hydroxyapatite coating. The results obtained in this work indicate that it is possible to produce the hip joint endoprosthesis stems from polymeric composites with hydroxyapatite and that these elements have good mechanical properties (high strength, low elasticity) and can develop natural bond at the bone-implant interface.

[Engineering of Biomaterials, 10, (2000), 8-17]

## WĘGLOWO-POLIMEROWY WARSTWOWY KOMPOZYT DLA KRTANIOWO-TCHAWICZNEJ REKONSTRUKCJI - DONIESIENIE WSTĘPNE

S. Błażewicz\*, E. Pamuła\*, I. Bielecki\*\*, I. Pilch\*\*, T. Gierek\*\*, M. Maliński\*\*\*

\*Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo - Hutniczej w Krakowie

\*\* Pierwsza Klinika ENT Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach

\*\*\* Katedra Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej w Katowicach

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad warstwowym kompozytowym materiałem jako implantem rekonstrukcyjnym dla laryngologii. Kompozyt został wykonany z włókien węglowych i polisulfonu i zbudowany był z dwu złączonych z sobą warstw laminatów. Do wytworzenia tych laminatów wykorzystano dwa różne rodzaje włókien węglowych. W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań nad otrzymywaniem i właściwościami mechanicznymi kompozytu. Właściwości mechaniczne opracowanego kompozytu porównywano z właściwościami naturalnej tkanki chrzęstnej pobranej z krtani owcy. Opracowane kompozyty wykorzystano w rekonstrukcjach krtani owcy.

Słowa kluczowe: implant kompozytowy, polisulfon, włókna węglowe, laryngologia, [Inżynieria Biomateriałów, 10, (2000), 18-22]

## LAYERED CARBON-POLYMER COMPOSITE FOR LARYNGOTRACHEAL RECONSTRUCTION- PRELIMINARY REPORT

S. Błażewicz\*, E. Pamuła\*, I. Bielecki\*\*, I. Pilch\*\*, T. Gierek\*\*, M. Maliński\*\*\*

\*Faculty of Materials Science and Ceramics University of Mining and Metallurgy in Cracow

\*\* The First ENT Clinic, Silesian Medical Academy in Katowice

\*\*\* Department of Materials Science, Silesian Technical University, Katowice

### Abstract

Layered composite material made of two polysulphone laminates reinforced with carbon fibres as reconstructive implant for laryngology is investigated. The composite has been made from polysulphone and carbon fibres and consisted of two - joint together laminates. Two different type of fibres were used to prepare two various laminates.

The paper presents preliminary results on manufacturing and mechanical evaluation of composite. Mechanical properties of two - layer composite were compared to natural cartilage tissue taken from sheep trachea. The samples were sterilized and implanted into the experimentally perforated thyroid cartilage of the sheep larynx.

Key words: composite implant, polysulphone, carbon fibres, laryngology, [Engineering of Biomaterials, 10, (2000), 18-22]

## BIOMIMETYCZNY WZROST FOSFORANÓW NA ZMODYFIKOWANEJ POWIERZCHNI BOKOMPOZYTU WĘGLOWEGO

A. Stoch\*, A. Brożek\*, J. Stoch\*\*, W. Jastrzębski\*, E. Długoń\*, M. Sitko\*

\*Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

\*\*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

### Streszczenie

Postęp w regeneracji kości jest wymuszany przez opracowanie licznych materiałów zastępczych na osnowie metalu, ceramiki lub polimerów. Bioaktywna ceramika wiąże się z żywą kością poprzez warstwę apatyty podobnego jak w kości, który w otoczeniu biologicznym tworzy się na jej powierzchni, zawierając drobnokrystaliczny, węglanowy hydroksyapatyt o zdefektowanej strukturze. Uważa się, że powstawanie tego apatyty jest nieodzowne dla utworzenia silnych wiązań chemicznych będących „conditio sine qua non” mocnego złącza implantu z kością. Celem pracy było uzyskanie takiej modyfikacji chemicznej implantu, aby in vivo na jego powierzchni można było łatwo wywołać zarodkowanie heterogeniczne i wzrost apatyty z naturalnego osocza. Testy laboratoryjne

wykonano na handlowych preparatach czystego tytanu oraz kompozytach węgiel-węgiel. Po wstępnej obróbce, próbki pokrywano roztworami sol-gel tytano-krzemo-wapniowymi, krzemo-wapniowymi lub krzemowymi, a na koniec wygrzewano. Następnie termostatowano je w warunkach fizjologicznych mocząc w sztucznym (SBF) lub w naturalnym (NBF) osoczu do 30 dni. Występuje zgodność poglądów, że w SBF reakcje które in vivo zachodzą w obszarze powierzchni, są równie dobrze przebiegające in vitro. W tych warunkach apatyt podobny do kości odkładał się w procesie biomimetycznym, podobnym jak in vivo na materiałach bioaktywnych. Kolejne etapy wzrostu apatytu na powierzchni tytanu lub zmodyfikowanego węgla były dokumentowane metodą spektroskopii w podczerwieni. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej ustalono skład fazowy osadów fosforanowych a morfologię i skład chemiczny badano stosując SEM-EDEX. Na badanych powierzchniach stwierdzono nukleację i wzrost apatytu zawierającego węglany. Był on wydajniejszy na powierzchniach krzemo-wapniowych i na tytano-krzemo-wapniowych niż na krzemowych. Zarodki apatytu zawierającego węglany powstawały i rosły pobierając jony wapniowe i fosforanowe z roztworu SBF. Osadzanie apatytu było wydajniejsze z NBF niż SBF. Ta obserwacja wzmacnia przypuszczenie, że białka również działają jako centra zarodkowania. Uzyskane obrazy powierzchni przypominały kalafior, praktycznie niezależne od użytego powiększenia. To własne podobieństwo mikro i makro kształtów potwierdza fraktalną naturę tej powierzchni, swoją drogą, rodzącej bardzo aktywne obszary powierzchniowe.

[Inżynieria Biomateriałów, 10, (2000), 23-29]

#### BIOMIMETIC GROWTH OF PHOSPHATES ON MODIFIED BIOCARBON SURFACE

A. Stoch\*, A. Brożek\*, J. Stoch\*\*, W. Jastrzębski\*, E. Długoń\*, E. Sitko\*

Department of Materials Science and Ceramics University of Mining and Metallurgy, Cracow, Poland

\*Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, Cracow, Poland  
Abstract

Numerous bone substitutes made of metals, ceramics and polymers have been developed to promote bone regeneration. The bioactive ceramics bonds to bone through a layer of bone-like apatite which is formed on their surfaces in the body and is characterised by a carbonate-containing hydroxyapatite with small crystallites and defected structure. It is believed that formation of this apatite is inevitable to form strong chemical bonds being conditio sine qua non of the strong implant-bone joint. The aim of this work was to get such a chemical modification of the implant that in vivo conditions on its surface heterogeneous nucleation of apatite from the body fluid could be easily induced and grown. The laboratory experiments were carried on commercial pure titanium or carbon-carbon composite materials. After a preliminary treatment the samples were coated with titania-silica-calcium or silica-calcium or silica from sol-gel solutions and finally heated. Then they were soaked thermostatically under physiological conditions in the simulated body fluid (SBF) or in natural body fluid (NBF) for up to 30 days. It has already been observed that in the SBF reactions that in vivo would take place near the implant surface are in vitro well reproduced. In such conditions a bone-like apatite was deposited by the biomimetic process, similar to that, formed in vivo on bioactive materials. Consecutive steps of the apatite growth on titanium, or carbon-modified surfaces were monitored by infrared spectroscopy. XRD controled a phase state of phosphate precipitates after the soaking course. Morphology and chemical composition of phosphates were studied with SEM-EDEX. It was found that nucleation and growth of carbonate containing apatite took place at the surface. It was more effective on silica-calcium and on titania-silica-calcium than on silica substrates. Apatite nuclei containing carbonates were formed and they grew by uptake of calcium and phosphate ions from the SBF solution. The NBF, comparing with SBF much enhanced the apatite precipitation. This observation supports suggestion that also proteins can act as nucleation centres. The obtained pictures of the

surface resembled cauliflower nearly independently of the magnification chosen. This self similarity in macro and micro shapes verifies the fractal nature of the surface which in turn, created very active surface area.

[Engineering of Biomaterials, 10, (2000), 23-29]